

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-135655

(43)Date of publication of application : 24.05.1990

(51)Int.Cl.

H01J 49/10

H01J 49/26

(21)Application number : 63-287699

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 16.11.1988

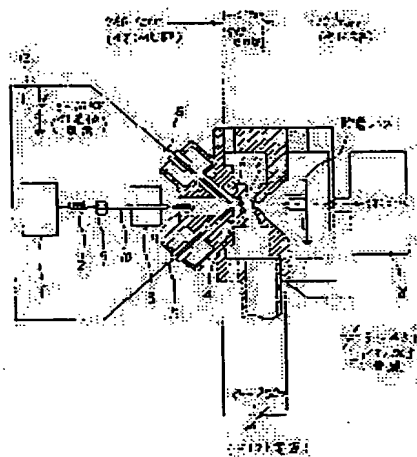
(72)Inventor : MIMURA TADAO  
FUKAHATA MAKIE

## (54) ATMOSPHERIC PRESSURE IONIZED MASS SPECTROMETER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable high sensible measurement by radially providing a plurality of needle electrodes which generate corona discharge around the hole of a first pore electrode.

**CONSTITUTION:** Since a plurality of needle electrodes 5 are radially arranged, an ionized sample molecule or moving phase is focused on the hole of a first pore electrode 6. As the same high potential is applied to each needle electrode 5 and the tip of the first pore electrode 6 is projected toward the central portion of the needle electrodes 5, the potential at the central portion of the needle electrodes 5 becomes low, and the produced ion is focused on the central portion so as to be collected at the tip of the first pore electrode 6. Accordingly, the ion is easily drawn into the hole of the first pore electrode 6 by the electric field from a second pore electrode 7 passing through the hole of the electrode 6. Therefore, the ion 5-10 times larger than conventional apparatus can be fed in a mass spectrometer 8.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-135655

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 J 49/10  
49/26

識別記号 庁内整理番号  
7170-5C  
7170-5C

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 大気圧イオン化質量分析計

⑯ 特 願 昭63-287699

⑰ 出 願 昭63(1988)11月16日

⑱ 発 明 者 三 村 忠 男 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑲ 発 明 者 深 畑 真 喜 栄 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

大気圧イオン化質量分析計

2. 特許請求の範囲

1. 大気圧あるいはそれに近い圧力で動作するイオン化部を備え、二段階の差動排気を用いて上記イオン化部で生成したイオンを、中間圧力領域を経て分析部に導入しうるLC/API質量分析計において、上記イオン化部に針電極を放射状に複数本設けたことを特徴とする大気圧イオン化質量分析計。

2. 複数の針電極と高電圧を印加する電源間をそれぞれ高抵抗を介して接続したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の大気圧イオン化質量分析計。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は大気圧イオン化 (Atmospheric Pressure Ionization) あるいは化学イオン化など分子反応を利用したイオン化機能を有する大気

圧イオン化質量分析計に係り、特にイオン化部の針電極の配置の改良に関する。

〔従来の技術〕

大気圧イオン化 (以下、APIと略称する) を利用した液体クロマトグラフ直接形質量分析計 (以下、LC/API質量分析計と略称する) は、従来の電子衝撃形イオン化 (以下、EIと略称する) を利用したガスクロマトグラフ直接形質量分析計 (以下、GC質量分析計と略称する) に比べ、そのイオン化機構において衝撃の少ない穏やかなイオン化手段を用いているため、試料をイオン化する際分解することが少なく、分子イオンが観測しやすい特徴を有し、GC質量分析計では、得られない多くの知見を有している。

第1図にLC/API質量分析計の概略を示す。液体クロマトグラフ1 (以下、LCと略称する) より溶出する試料および移動相は、テフロンパイプ2を通して霧化部3に送られ、ここで熱を加えられることにより霧化される。霧化された試料および移動相は分子状態となりイオン化室4におい

て針電極5より発生するコロナ放電によつてイオン化される。イオン化された移動相分子は試料分子と分子反応を起こし、イオン化がまだされていない試料分子へプロトンに移すことによつて試料分子をイオン化する。この分子反応によつて試料分子は穏やかに且つほぼすべての分子がイオン化される。イオン化された試料分子は第1細孔6を通り、更に第2細孔7を通つて質量分析部8に送られ質量分析される。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながらこれまでの試料あるいは移動相をイオン化するイオン化部は、コロナ放電を発生する針電極を1本で構成しているため、イオン化された試料あるいは移動相は、針電極の高電圧によつて発生する電界により排気側に押し出されてしまい、効率よく第1細孔電極の穴を通過できないという欠点を有していた。

本発明の目的は、イオン化された試料あるいは移動相を効率よく第1細孔電極の穴を通過させ、より高感度で測定が可能なLC/APF質量分析

計を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、第1細孔電極の穴を中心にコロナ放電を発生する針電極を放射状に複数設けることによつて達成される。

〔作用〕

第1細孔電極の穴を中心に複数の針電極を放射状に設けることは、各々の針電極に印加される高電圧によつて発生する電界により、イオン化された試料あるいは移動相を第1細孔電極の穴部に集束させることが可能となる。したがつて生成されたイオンは第1細孔電極の穴を通過することが容易となり、質量分析部により多くのイオンを送ることができ高感度で測定が可能となる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を第2図により説明する。LC1から溶出する試料あるいは移動相は霧化部3に送られ、ここで熱を印加されることによつて非常に細かな霧として試料導入パイプ10の先端より噴出される。噴出された試料あるいは移動相

は脱溶媒室11を通ることによつて分子状態となりイオン化室4に達する。イオン化室4では複数の針電極5によつて発生するコロナ放電よりイオン化が行われる。通常イオン化室4での試料分子と移動相分子の数の比率は、試料分子1に対して移動相分子は $10^4 \sim 10^5$ 倍と桁違いに多く存在するため、コロナ放電によるイオン化はまず移動相分子が行われ、移動相分子イオンと試料分子が衝突し、プロトン移動反応により試料分子イオンが生成される。

イオン化された試料分子あるいは移動相分は、針電極5が第3図のように放射状に複数配置されていることから、従来の技術のように発散してしまうことはなく、第1細孔電極6の穴部に集束することになる。これは各々の針電極5へは同電位の高電圧(約7kV $\sim$ 10kV)が印加されており、又、複数の針電極5の中心部に向つて第1細孔電極6(約3kV $\sim$ 4kV)の先端が突き出している構造となつていることから、針電極5の中心部の電位が低い状態となり、生成されたイオンは必然的

に中心部に集束され第1細孔電極6の先端に集束することになる。第4図にその構造と電界の分布を示す。これよりイオンは、第1細孔電極6の穴より入り込む第2細孔電極7からの電界によつて第1細孔電極6の穴に引き込まれ易くなり、したがつて従来より5 $\sim$ 10倍以上のイオン量を質量分析部8へ送り込むことが可能となる。

又、第5図に本発明の変形例を示す。これは複数設けた各々の針電極5と針電極電源12との間を高抵抗13を介して接続したことが第3図と異なる点である。この目的はコロナ放電を常に発生させ安定して試料あるいは移動相のイオン化を行うところにある。第3図において、複数設けた針電極5の1本にコロナ放電が発生し多量の放電電流が流れた場合、その放電電流によつて高抵抗13に電圧降下が発生するため、他の複数の針電極もすべて同時に電位が下がつてしまいコロナ放電が不安定になるという欠点を有している。しかしながら第5図の場合は、電圧降下により電位が下がるのはコロナ放電を発生している針電極だけ

であり、他の針電極は電位が下がらないため安定してコロナ放電を起こすことが可能となる。したがって安定して試料あるいは移動相をイオン化できるという利点を有する。しかしながら反面、複数の針電極5は各々放電電流が異なることから針電極5の夫々の電位が異なることとなり、生成されたイオンは必ずしも中心部に集束されないという欠点も有することにもなる。しかし実際に測定を行った場合、第3図の方法と同様に従来の技術より5〜10倍のイオン量を質量分析部へ送り込むことが可能である。

〔発明の効果〕

本発明によれば生成されたイオンを第1細孔電極の先端部に集束させることができるので、従来より5〜10倍のイオン量を質量分析部へ送り込むことが可能となり、したがって高感度で測定が可能となる。

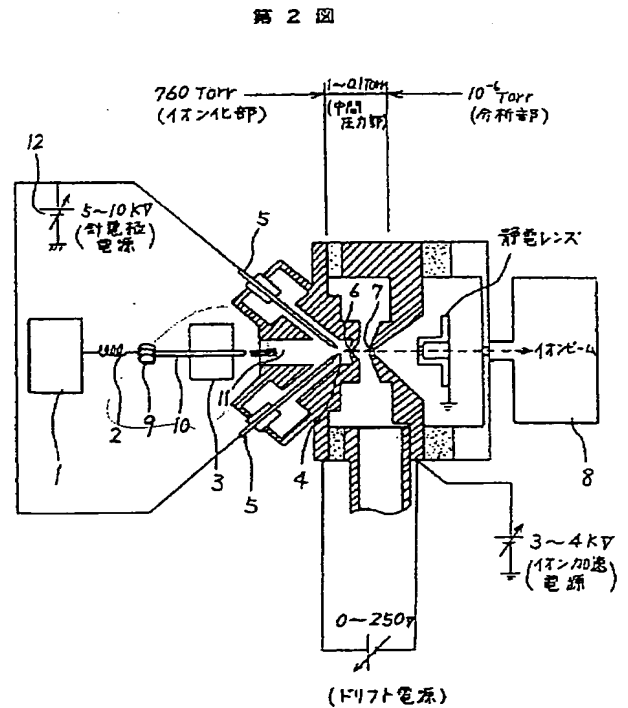
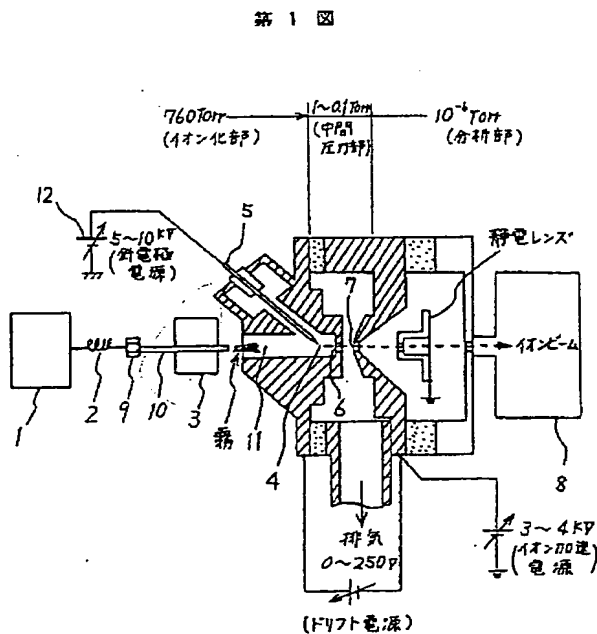
4. 図面の簡単な説明

第1図はLC/AP I質量分析計の概略図、第2図は本発明の実施例を示す図、第3図は本発明

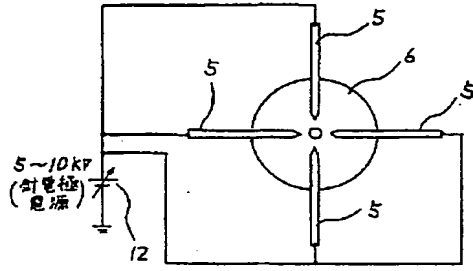
の針電極を複数本放射状に配置した一例を示す図、第4図は本発明の針電極を複数本放射状に設けたときの電界分布図、第5図は本発明の変形例を示す図である。

1…液体クロマトグラフ、3…霧化部、4…イオン化室、5…針電極、6…第1細孔電極、7…第2細孔電極、8…質量分析部、10…試料導入パイプ、12…針電極電源、13…高抵抗。

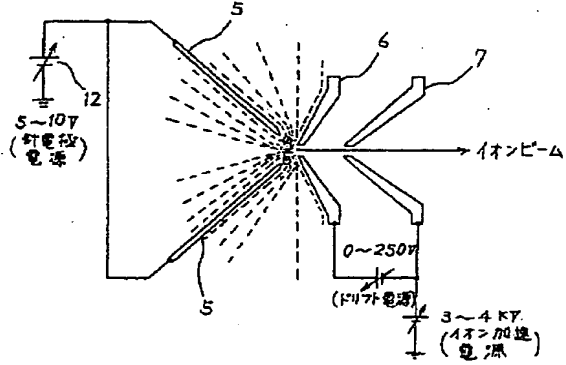
代理人 弁理士 小川勝男



第 3 図



第 4 図



第 5 図

